

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-049218

(43)Date of publication of application : 19.02.1990

(51)Int.Cl.

G11B 5/72
G11B 5/708

(21)Application number : 63-238415

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 22.09.1988

(72)Inventor : KONDO HIROFUMI
CHIBA KAZUNOBU
IMAI MIKI

(30)Priority

Priority number : 63133926 Priority date : 31.05.1988 Priority country : JP

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To maintain an adhesive property and a lubricating effect over a long period of time by holding a specific lubricating agent in the recording medium.

CONSTITUTION: The perfluoropolyether ester of carboxylic acid is held as the lubricating agent into the magnetic recording medium. The soln. of the lubricating agent is top coated on the surface of the thin metallic film in case of the recording medium of a thin metallic film type. The coated amt. thereof is 0.5-100mg/m², more preferably 1-20mg/m². The method of holding the lubricating agent into the lubricating agent of a coating type includes a method of internally adding the lubricating agent into the magnetic coated film and a method of top coating the same or combination methods of both, etc. The lubricating agent is added at 0.2-20pts.wt. per 100pts.wt. resin binder in case of the internal addition. Other known lubricating agents may be combined with this lubricating agent. The combination use of an extreme pressure additive is equally well. Further, a rust inhibitor may be used in combination.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-49218

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)2月19日

G 11 B 5/72
5/708

7350-5D
7350-5D

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 磁気記録媒体

⑯ 特 願 昭63-238415

⑰ 出 願 昭63(1988)9月22日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)5月31日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-133926

㉑ 発 明 者	近 藤 洋 文	東京都品川区北品川6丁目7番35号	ソニー株式会社内
㉒ 発 明 者	千 葉 一 信	東京都品川区北品川6丁目5番6号	ソニー・マグネ・ブ ログクツ株式会社内
㉓ 発 明 者	今 井 美 樹	東京都品川区北品川6丁目7番35号	ソニー株式会社内
㉔ 出 願 人	ソ ニ ー 株 式 会 社	東京都品川区北品川6丁目7番35号	
㉕ 代 理 人	弁 理 士 小 池 晃	外 2 名	

明 細 書

1. 発明の名称

磁気記録媒体

2. 特許請求の範囲

非磁性支持体上に磁性層が形成されてなる磁気記録媒体において、

潤滑剤としてカルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルが保持されていることを特徴とする磁気記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体に関するものであり、特に潤滑剤に関するものである。

(従来の技術)

従来より磁気記録媒体としては、非磁性支持体上に $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Co を含有する Fe_3O_4 、Co を含有す

る $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $r\text{-Fe}_3\text{O}_4$ と Fe_3O_4 とのペルトライド化合物、 Fe_3O_4 、Co を含有するペルトライド化合物、 CoO_2 等の酸化物強磁性粉末あるいは Fe、Co、Ni 等を主成分とする合金強磁性粉末等の粉末磁性材料を塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等の有機バインダー中に分散せしめた磁性塗料を塗布・乾燥することにより作製される塗布型の磁気記録媒体が広く使用されている。

これに対して、高密度磁気記録への要求の高まりとともに、Co-Ni 合金等の強磁性金属材料を、メッキや真空薄膜形成技術(真空蒸着法やスパッタリング法、イオンプレーティング法等)によってポリエステルフィルムやポリイミドフィルム等の非磁性支持体上に直接被着した、いわゆる強磁性金属薄膜型の磁気記録媒体が提案され、注目を集めている。この強磁性金属薄膜型磁気記録媒体は、抗磁力や角形比等に優れ、短波長での電磁変換特性に優れるばかりでなく、磁性層の厚みを極めて薄くすることが可能であるため記録線幅や再

生時の厚み損失が著しく小さいこと、磁性層中に非磁性材である有機バインダーを混入する必要がないため磁性材料の充填密度を高めることができること等、数々の利点を有している。

しかしながら、上述の強磁性金属薄膜型の磁気記録媒体では、磁性層表面の平滑性が極めて良好であるために実質的な接触面積が大きくなり、磨耗現象（いわゆるはりつき）が起こり易くなったり摩擦係数が大きくなる等、耐久性や走行性等に欠点が多く、その改善が大きな課題となっている。一般に、磁気記録媒体は磁気信号の記録・再生の過程で磁気ヘッドとの高速相対運動のもとにおかれ、その際走行が円滑にかつ安定な状態で行われなければならない。また、磁気ヘッドとの接触による摩耗や損傷はなるべく少ないほうがよい。

そこで例えば、上記磁気記録媒体の磁性層上に潤滑剤を塗布して保護膜を形成することにより、上記耐久性や走行性を改善することが試みられている。

パーフルオロポリエーテル等の潤滑剤を内添しようとする、汎用溶媒を使用することができず、さらに例えば、結合剤と潤滑剤の相溶性が悪いことから、前記潤滑剤の持つ特性を十分に生かすことはできない。

そこで本発明は、如何なる使用条件においても密着性や潤滑性が保たれ、かつ長期に亘り潤滑効果が持続する潤滑剤を提供し、走行性、耐久性に優れた磁気記録媒体を提供することを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は、上述の目的を達成せんものと鋭意研究を重ねた結果、カルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルを添加した潤滑剤が、この目的に適合することを見出し本発明を完成するに至ったものである。

すなわち本発明は、非磁性支持体上に磁性層が形成されてなる磁気記録媒体において、潤滑剤としてカルボン酸のパーフルオロポリエーテルエ

特開平2-49218 (2)

〔発明が解決しようとする課題〕

ところで、上述のように潤滑剤を塗布して保護膜を形成した場合には、この保護膜が磁性層に対して良好な密着性を示し、かつ高い潤滑効果を発揮することが要求される。上記強磁性金属薄膜型の磁気記録媒体の場合には、最初のうちは摩擦係数が低減して走行性が良くなるが、上記潤滑剤の強磁性金属薄膜に対する付着力が弱いので、次第にこの潤滑剤が磁気ヘッド等で削り取られてしまい急激に効果が減ってしまう。

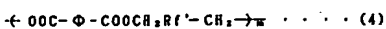
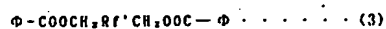
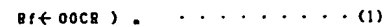
また、これら密着性や潤滑効果は、熱帯、亜熱帯地方や寒帯地方等のような温度条件の厳しい場所でも優れたものでなければならない。

しかしながら、従来広く用いられている潤滑剤の使用温度範囲は限られており、常温と比較すると高温や低温での特性が悪く、特に0〜5℃のような低温下で固体化または凍結するものが多い。そのため十分に潤滑効果を発揮させることができなかった。

一方、塗布型の磁気記録媒体において磁性層に

テルが保持されていることを特徴とするものである。

ここで、本発明で潤滑剤として使用されるカルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルは、例えば、一般式



のいずれかで表されるものである。

ここで、式中 ϕ はベンゼン環、ナフタレン環等の炭化水素系芳香環であり、複素環を有する化合物であってもよい。また、芳香環の置換基としてハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アルキル基等を含有していてもよい。一方、Rはアルキル基を表し、特に炭素数1以上の長鎖アルキル基であることが好ましい。n, lは1以上6以下の自然数であり、mは2以上の自然数である。

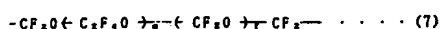
また、上記式中のRf, Rf'はパーフルオロポリエーテル基である。例えばRfは一般式



や、一般式

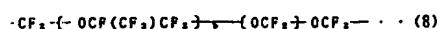


又は、一般式

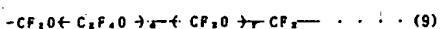


で表されるものである。

また、例えば R' は一般式



又は、一般式



で表されるものである。ここで、式中 a, b, c, d, e, f は 10 乃至 500 の範囲にある自然数であることが好ましい。勿論パーフルオロポリエーテルであればこれらに限らない。

本発明が適用される磁気記録媒体は、金属薄膜型と塗布型に大別することができるが、かかる金属薄膜型の磁気記録媒体に前記カルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルを保持せしめる方法としては、金属磁性薄膜の表面にトップコートする方法がある。トップコートする場合にその被

合金等からなる面内磁化記録金属磁性膜や、Co-Cr 系合金薄膜、Co-O 系薄膜等の垂直磁化記録金属磁性薄膜が例示される。

特に、面内磁化記録金属磁性薄膜の場合、予め非磁性支持体上に Bi, Sb, Pb, Sn, Ga, In, Ge, Si, Ti 等の低融点非磁性材料の下地膜を形成しておき、金属磁性材料を垂直方向から蒸着あるいはスパッタし、磁性金属薄膜中にこれら低融点非磁性材料を拡散せしめ、配向性を解消して面内等方向性を確保するとともに、抗磁力を向上するようにしてもよい。

また、前述の如きハードディスクとする場合には、金属磁性薄膜表面に、カーボン膜、ダイヤモンド薄膜、酸化クロム膜、SiO₂ 膜等の硬質保護膜を形成するようにしてもよい。

一方、塗布型の磁気記録媒体に前記カルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルを保持せしめる方法としては、磁性塗膜中に内添する方法、磁性層の表面にトップコートする方法、あるいはこれら両者の併用等がある。

特開平2-49218 (3)

着方法としては、当該カルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステル溶液に溶解し得られた溶液を塗布（例えばスピンコート）もしくは噴霧するか、あるいは逆にこの溶液中に磁気記録媒体を浸漬すればよい。

前記カルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルを金属磁性薄膜の表面にトップコートする場合には、その塗布量は 0.5～100mg/m² であるのが好ましく、1～20mg/m² であるのがより好ましい。この塗布量が 0.5mg/m² 未満では、本発明による摩擦係数の低下、耐摩耗性、耐久性の向上という効果が顕れず、一方 100mg/m² より多いと、摺動部材と強磁性金属薄膜との間ではりつき現象が起こり、却って走行性が悪くなる。

磁性層である金属磁性薄膜は、メッキやスパッタリング、真空蒸着等の PVD の手法により連続膜として形成されるもので、Fe, Co, Ni 等の金属や Co-Ni 系合金、Co-Pt 系合金、Co-Ni-Pt 系合金、Fe-Co 系合金、Fe-Ni 系合金、Fe-Co-Ni 系合金、Fe-Ni-B 系合金、Fe-Co-B 系合金、Fe-Co-Ni-B 系

この時、従来の潤滑剤は汎用の溶剤に溶けないため、例えばフロン系の溶剤に潤滑剤を溶かし、内添、あるいはトップコートしていた。しかし、本発明においては、カルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルがアルコール系の溶剤に可溶であるため、フロン系の溶剤を用いずに前記カルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルを潤滑剤として磁性塗料中に内添、あるいは磁性層の表面にトップコートすることが可能である。

ここで、前記カルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルを磁性層中に内添する場合には、従来の潤滑剤に準ずる量を添加し、例えば樹脂配合剤 100 重量部に対して 0.2～20 重量部添加する。

また、前記カルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルを磁性層の表面にトップコートする場合も、従来の潤滑剤に準ずる量を塗布すればよく、例えばその塗布量は 0.5～100mg/m² であることが好ましく、1～20mg/m² であることがより好ましい。

塗布型の磁性層も、従来より公知の磁性材を用い従来より公知の方法によって塗布すれば良い。

従って、使用できる強磁性粉末としては、強磁性酸化鉄粒子、強磁性二酸化クロム、強磁性合金粉末、六方晶系バリウムフェライト微粒子、窒化鉄等が挙げられる。

上記強磁性酸化鉄粒子としては、一般式 FeO_x で表した場合、 x の値が $1.33 \leq x \leq 1.50$ の範囲にあるもの、即ちマグヘマイト ($\gamma-Fe_2O_3, x=1.50$)、マグネタイト ($Fe_3O_4, x=1.33$) 及びこれらの固溶体 ($FeO_x, 1.33 < x < 1.50$) である。これら強磁性酸化鉄には、抗磁力をあげる目的でコバルトを添加してもよい。コバルト含有酸化鉄には、大別してドーブ型と被着型の2種類がある。

上記強磁性二酸化クロムとしては、 CoO_2 あるいはこれらに抗磁力を向上させる目的で $Re, Sn, Te, Sb, Fe, Ti, V, Mn$ 等の少なくとも一種を添加したものを使用できる。

強磁性合金粉末としては、 $Fe, Co, Ni, Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Co-Ni, Co-Ni, Fe-Co-B, Fe-Co-Co-B, Mn-Bi,$

有機金属系極圧剤、複合型極圧剤等のいずれも使用できる。

また、上述の潤滑剤、極圧剤の他、必要に応じて防錆剤を併用してもよい。

防錆剤としては、通常この種の磁気記録媒体の防錆剤として使用されるものであればいずれも使用でき、例えばフェノール類、ナフトール類、キノン類、窒素原子を含む複素環化合物、酸素原子を含む複素環化合物、硫黄原子を含む複素環化合物等である。

防錆剤は、前記カルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルを含む潤滑剤と混合して用いてもよいが、防錆剤層を塗布した後に潤滑剤層を塗布するというように、2層以上に分けて被着すると効果が高い。このように2層に分けて塗布する場合には、上記防錆剤の塗布量としては先の潤滑剤と同様 $0.5 \sim 100 \text{ mg/ml}$ であるのが好ましく、 $1 \sim 20 \text{ mg/ml}$ であるのがより好ましい。塗布量が 0.5 mg/ml 未満では、耐蝕性改善の効果が不足し、逆に 100 mg/ml より多いと走行性等に問題が生ず

特開平2-49218 (4)

$Mn-AI, Fe-Co-V$ 等が使用でき、またこれらに種々の特性を改善する目的で $Al, Si, Ti, Cr, Mn, Cu, Zn$ 等の金属成分を添加してもよい。

上述のカルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルは、単独で磁気記録媒体の潤滑剤として使用してもよいが、従来公知の潤滑剤と組み合わせ用いてもよい。あるいは、パーフルオロアルキルカルボン酸エステル、カルボン酸パーフルオロアルキルアミド、パーフルオロアルキルカルボン酸パーフルオロアルキルアミド、あるいはこれらの誘導体と組み合わせ使用することも可能である。

さらに、より厳しい条件に対処し潤滑効果を持続させるために重量比 $30:70 \sim 70:30$ 程度の配合比で極圧剤を併用してもよい。

極圧剤は、境界潤滑領域において部分的に金属接触を生じたときにこれに伴う摩擦熱によって金属面と反応し、反応生成物皮膜を形成することにより摩擦・摩耗防止作用を行うものであって、リン系極圧剤、イオウ系極圧剤、ハロゲン系極圧剤、

る。

また、本発明の磁気記録媒体において、磁性層の他にバックコート層や下塗層等が必要に応じて形成されていてもよい。

例えば、バックコート層は樹脂結合剤に導電性を付与するためのカーボン系微粉末や表面粗度をコントロールするための無機顔料を添加し塗布形成されるものである。

上記バックコート層に本発明のカルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルを潤滑剤として内添、あるいはトップコートにより含有せしめることが可能である。あるいは磁性層とバックコート層にいずれも前記カルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルを潤滑剤として内添、トップコートする等、種々の組み合わせも可能である。

上記金属薄膜及び塗布型の磁気記録媒体において、非磁性支持体は従来公知のものがいずれも使用可能で、何等限定されるものではない。

例示するならば、非磁性支持体としては、ポリエステル類、ポリオレフィン類、セルロース誘導

特開平2-49218 (5)

体、ビニル系樹脂、ポリイミド類、ポリアミド類、ポリカーボネート等に代表されるような高分子材料により形成される高分子支持体や、アルミニウム合金、チタン合金等からなる金属基板、アルミナガラス等からなるセラミックス基板、ガラス基板等である。その形状も何等限定されるものではなく、テープ状、シート状、ドラム状等、如何なる形態であってもよい。さらに、この非磁性支持体は、その表面性をコントロールするために、微細な凹凸が形成されるような表面処理が施されたものであってもよい。

ここで、非磁性支持体に Al 合金板やガラス板等の剛性を有する基板を使用した場合には、基板表面にアルマイト処理等の酸化皮膜やNi-P皮膜等を形成してその表面を硬くするようにしてもよい。

(作用)

カルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルは、撥水性が大きく、表面エネルギーの低下に優れた作用がある。特に二官能性の(テレフタル

ルボン酸の酸性度を下げて経時変化を防いでいる。これに対して、パーフルオロカルボン酸エステルはパーフルオロポリエーテルの末端がカルボン酸のエステル化合物であり、これら化合物(つまり、パーフルオロアルキル基に結合したカルボン酸)はフッ素の電子吸引性のために強酸となり、非常に加水分解を行い易く経時劣化が激しいものである。このため瞬時クロックが起こりやすい。

(以下余白)

酸系) 溶剤は上記表面エネルギーの低下が顕著であり、磁性層の表面エネルギーは、本発明の潤滑剤を使用しない場合 44 mJ/m^2 であるが、本発明の潤滑剤を用いた場合 $10 \sim 13 \text{ mJ/m}^2$ まで低下させることが可能となる。この値はテフロン等のフッ素系樹脂の値よりも小さく、摩擦係数の低下に寄与し、優れた潤滑作用を発揮する。

また、カルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルはパーフルオロポリエーテル単独の場合よりも溶解性が向上し、種々の炭化水素系(例えばn-ヘキサン、石油エーテル等)及びアルコール系の溶剤にも可溶となり、フロン系溶剤を使用しなくてもよくなる。

同時に、この耐久性は高温多湿あるいは低温下等の厳しい条件下においても損なわれることはない。

また、カルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルでは、パーフルオロポリエーテルは末端がアルコールであり、それがベンゼン環を持つカルボン酸とエステル結合を形成しているため、カ

(実施例)

以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではないことはいうまでもない。

以下の実施例では、蒸着型及び塗布型の磁気記録媒体に適用し、その特性を評価した。そこで、まず、各磁気記録媒体の作製方法について述べる。なお、作製した磁気記録媒体は、蒸着型の磁気テープ及びハードディスク、塗布型の磁気テープである。

(蒸着型磁気テープの作製方法)

$14 \mu\text{m}$ 厚のポリエチレンテレフタレートフィルムに斜め蒸着法によりCoを被着させ、膜厚 1000 \AA の強磁性金属薄膜を形成した。

次に、この強磁性金属薄膜表面上に潤滑剤としてカルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルを塗布量が 5 mg/m^2 となるように塗布し、 $1/2$ インチ幅に裁断してサンプルテープを作製した。

(ハードディスクの作製方法)

非磁性金属下地層として厚さ $15\mu\text{m}$ のNi-Oメッキ層を形成したAl-Mg合金基板(厚さ 1.5mm 、外径 95mm 、内径 25mm)を容易し、この非磁性金属下地層上に圧力 $1 \times 10^{-5}\text{Torr}$ 、基板温度 150°C の条件でBiを電子ビーム蒸着して膜厚 200\AA の低融点金属下地膜を形成した。

次いでこの低融点金属下地膜上に、同様に圧力 $1 \times 10^{-5}\text{Torr}$ 、基板温度 150°C の条件でCoを電子ビーム蒸着し、膜厚 1000\AA の金属磁性薄膜を形成し、さらに真空蒸着法によりこの金属磁性薄膜上にカーボン保護膜を形成した。

最後に、このカーボン保護膜の表面に、カルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルを潤滑剤として接着し、サンプルハードディスクを作製した。

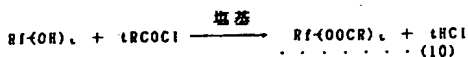
(塗布型磁気テープの作製方法)

Co被着 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 100重量部

また、本実施例では、上記カルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルの具体的な例として、長鎖アルキルカルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステル(長鎖アルキル基を有するパーフルオロポリエーテル)と芳香族カルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステル(芳香環エステルを有するパーフルオロポリエーテル)の2種類を用いた。

これらカルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルは、以下のようにして合成される。

合成例



ここで、tは自然数を、Rは長鎖アルキル基又は芳香環を有する炭化水素基を、Rfはパーフルオロポリエーテルを示す。つまり、水酸基を一個以上有するパーフルオロポリエーテルとカルボン酸クロリドを反応させれば容易に合成可能である。なお、副生するHClは、塩基例えばピリジン、ト

特開平2-49218(6)

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 10.5重量部
(U. C. C. 社製, VAGH)

ポリウレタン樹脂 10.5重量部
(日本ポリウレタン社製, M-5033)

カーボン(帯電防止剤) 5重量部

レシチン(分散剤) 1重量部

メチルエチルケトン 150重量部

メチルイソブチルケトン 150重量部

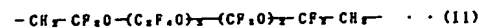
上記組成物を基本組成物とし、該基本組成物に潤滑剤としてカルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルを1.5重量部添加しボールミルにて24時間混合してからフィルターを通して取り出し、更に硬化剤を4重量部添加して30分間攪拌した。

この磁性塗料を $12\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンテレフタレートベース上に乾燥後の厚みが $5\mu\text{m}$ となるように塗布し、磁場配向を行った後乾燥し巻き取った。これをカレンダー処理した後1/2インチ幅に裁断し、サンプルテープを作製した。

リエチルアミン等を加えることにより中和する。

上記合成したエステルは、真空蒸留あるいはカラムクロマトグラフィーによって精製が可能である。

具体的な合成法としては、例えばパーフルオロポリエーテルRfとして、一般式





(ここで、x, yは自然数を表す。)で示されるものを用いたとき、2倍当量のリノレン酸クロリドを2倍当量のトリエチルアミンの存在下で滴下した。滴下終了後一夜攪拌し、水で十分洗浄した後カラムクロマトグラフィーで精製した。溶出液はn-ヘキサンである。

以上の合成方法に従い、長鎖アルキル基とパーフルオロポリエーテル基の種類を変えて化合物を9種類(化合物1~化合物9)合成した。合成した化合物を第1表に示す。

(以下余白)

特開平2-49218 (7)

第1表

	パーフルオロポリエーテル基 (Rf)	長鎖アルキル 基 (R)
化合物 1	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_n-(\text{CF}_2\text{O})_m-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}$
化合物 2	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_n-(\text{CF}_2\text{O})_m-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}$
化合物 3	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_n-(\text{CF}_2\text{O})_m-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	$\text{IsoC}_{17}\text{H}_{33}$
化合物 4	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_n-(\text{CF}_2\text{O})_m-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 
化合物 5	$\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}$
化合物 6	$\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}$
化合物 7	$\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 
化合物 8	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_n-(\text{CF}_2\text{O})_m-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}$
化合物 9	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_n-(\text{CF}_2\text{O})_m-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}$

上記第1表中の化合物1の赤外線吸収スペクトル
(第1図に示す。)を見ると 3000cm^{-1} に二重結合の
CH伸縮振動、 $2930, 2850\text{cm}^{-1}$ にCH単結合の伸縮振動












が見られ、またカルボニル基の伸縮振動が 1760cm^{-1}
にあること、 $1320\sim 1160\text{cm}^{-1}$ にかけてのCFの大きい
伸縮振動があることから前記化合物1が同定できる。

同様に、芳香型エステルを有するパーフルオロポ
リエーテルを9種類(化合物10～化合物18)合
成した。

第2表に合成した芳香型エステルを有するパーフ
ロポリエーテルを示す。

(以下余白)

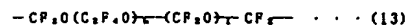
第2表

	芳香型エステルを有するパーフルオ ロポリエーテル
化合物 10	 $-\text{COOCH}_2-\text{Rf}$
化合物 11	 $-\text{COOCH}_2-\text{Rf}-\text{CH}_2\text{OOC}-$ 
化合物 12	$\text{Rf}-\text{CH}_2\text{OOC}-$  $-\text{COOCH}_2-\text{Rf}$
化合物 13	$-(\text{OOC}-$  $-\text{COOCH}_2-\text{Rf}-\text{CH}_2)_n-$
化合物 14	 $-\text{COOCH}_2-\text{Rf}$
化合物 15	 $-\text{COOCH}_2-\text{Rf}-\text{CH}_2\text{OOC}-$ 
化合物 16	$\text{Rf}-\text{CH}_2\text{OOC}-$  $-\text{COOCH}_2-\text{Rf}$
化合物 17	$\text{Rf}-\text{CH}_2\text{OOC}-$  $-\text{COOCH}_2-\text{Rf}$
化合物 18	$\text{Rf}-\text{CH}_2\text{OOC}-$  $-\text{COOCH}_2-\text{Rf}$

なお、表中Rf、Rf'はパーフルオロポリエー
テル基を表し、Rfは一般式



また、Rf'は一般式



で表されるものであり、式中g、h、iは10～5
0.0の自然数である。

上記第1表及び第2表に示す化合物を使用して以
下に示す磁気記録媒体を作製した。

先ず、蒸着型のサンプルテープを作製した。

実施例1～実施例18

実施例1～実施例18として、前記蒸着型の磁
気テープの作製方法中カルボン酸のパーフルオ
ロポリエーテルエステルを第1表及び第2表に示す
化合物1～化合物18とし、サンプルテープを作
製した。ここで実施例1～実施例9は潤滑剤とし
て前記長鎖アルキルエステルを有するパーフルオ
ロポリエーテルを用いたものであり、実施例10

特開平2-49218 (8)

～実施例 18 は潤滑剤として芳香環エステルを有するパーフルオロポリエーテルを用いたものである。

比較例 A 及び比較例 B

比較例 A 及び比較例 B として、前記蒸着型の磁気テープの作製方法中カルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルを第 3 表に示す化合物 A 及び化合物 B としてサンプルテープを作製した。

第 3 表

	化合物
化合物 A	$\text{ROCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{C}_x\text{F}_y)_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$
化合物 B	$\text{P}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$

なお、第 3 表中 x , y は自然数を表す。

比較例 C

比較例 C として、全く潤滑剤を被着しないサンプルテープも作製した。

上述のようにして作製した実施例 1～実施例 1

第 4 表 a には長鎖アルキルエステルを有するパーフルオロポリエーテルを用いた実施例 1～実施例 9 の結果を示す。

第 4 表 a

	条 件	摩擦係数	スチル耐久性 (分)	シャトル 耐久性 (回)
実施例 1	25℃, 60%RH	0.21	> 60	> 150
	-5℃	0.20	> 60	> 150
実施例 2	40℃, 30%RH	0.22	> 60	> 150
	25℃, 60%RH	0.18	> 60	> 150
実施例 3	-5℃	0.19	> 60	> 150
	40℃, 30%RH	0.21	> 60	> 150
実施例 4	25℃, 60%RH	0.20	> 60	> 150
	-5℃	0.22	> 60	> 150
実施例 5	40℃, 30%RH	0.23	> 60	> 150
	25℃, 60%RH	0.22	> 60	> 150
実施例 6	-5℃	0.24	> 60	> 150
	40℃, 30%RH	0.21	> 60	> 150
実施例 7	25℃, 60%RH	0.22	> 60	> 150
	-5℃	0.21	> 60	> 150
実施例 8	40℃, 30%RH	0.22	> 60	> 150
	25℃, 60%RH	0.20	> 60	> 150
実施例 9	-5℃	0.21	> 60	> 150
	40℃, 30%RH	0.20	> 60	> 150

8. 比較例 A～比較例 C の各サンプルテープについて、温度 40℃、相対湿度 (RH) 30%、温度 25℃、相対湿度 (RH) 60%、および温度 -5℃ の各条件下での摩擦係数、スチル耐久性、シャトル耐久性について測定を行った。摩擦係数は、材質がステンレス鋼 (SUS304) のガイドピンを用い、一定のテンションをかけ 5 mm/sec の速度で送り、試験したものである。スチル耐久性はボーズ状態での出力の 3 dB 低下までの減衰時間を評価した。シャトル耐久性は、1 回につき 2 分間のシャトル走行を行い、出力が 3 dB 低下するまでのシャトル回数で評価した。

実施例 1～実施例 18、比較例 A～比較例 C の摩擦係数、シャトル耐久性、スチル耐久性の結果を第 4 表 a、第 4 表 b 及び第 5 表に示す。ただし、比較例 C の場合は、温度 25℃、相対湿度 (RH) 60% の条件で測定を行った時点であまりにも結果が悪く、温度 40℃、相対湿度 (RH) 30%、温度 -5℃ の測定は中止した。

第 4 表 b には芳香環エステルを有するパーフルオロポリエーテルを用いた実施例 10～実施例 18 の結果を示す。

第 4 表 b

	条 件	摩擦係数	スチル耐 久性 (分)	シャトル 耐久性 (回)
実施例 10	25℃, 60%RH	0.34	> 120	> 150
	-5℃	0.35	> 60	> 150
実施例 11	40℃, 30%RH	0.37	> 60	> 150
	25℃, 60%RH	0.29	> 120	> 150
実施例 12	-5℃	0.31	> 60	> 150
	40℃, 30%RH	0.30	> 60	> 150
実施例 13	25℃, 60%RH	0.25	> 120	> 150
	-5℃	0.27	> 60	> 150
実施例 14	40℃, 30%RH	0.27	> 60	> 150
	25℃, 60%RH	0.25	> 120	> 150
実施例 15	-5℃	0.26	> 60	> 150
	40℃, 30%RH	0.26	> 60	> 150
実施例 16	25℃, 60%RH	0.33	> 120	> 150
	-5℃	0.34	> 60	> 150
実施例 17	40℃, 30%RH	0.34	> 60	> 150
	25℃, 60%RH	0.28	> 120	> 150
実施例 18	-5℃	0.28	> 60	> 150
	40℃, 30%RH	0.29	> 60	> 150
実施例 19	25℃, 60%RH	0.24	> 120	> 150
	-5℃	0.25	> 60	> 150
実施例 20	40℃, 30%RH	0.26	> 60	> 150
	25℃, 60%RH	0.28	> 120	> 150
実施例 21	-5℃	0.28	> 60	> 150
	40℃, 30%RH	0.30	> 60	> 150
実施例 22	25℃, 60%RH	0.28	> 120	> 150
	-5℃	0.29	> 60	> 150
実施例 23	40℃, 30%RH	0.30	> 60	> 150
	25℃, 60%RH	0.30	> 60	> 150

第5表には比較例A～比較例Cの結果を示す。

第5表

	条 件	摩擦係数	スチル耐 久性 (分)	シャトル 耐久性 (回)
比較例A	25℃, 60%RH	0.22	30	120
	-5℃	0.24	13	115
	40℃, 30%RH	0.25	15	101
比較例B	25℃, 60%RH	0.24	25	120
	-5℃	0.24	15	105
	40℃, 30%RH	0.26	16	98
比較例C	25℃, 60%RH	0.90	2	3
	-5℃	—	—	—
	40℃, 30%RH	—	—	—

第4表～第5表から明らかなように、本発明を適用した各実施例は、常温、高温、低温の各条件下で摩擦係数が小さく、走行が極めて安定しており、100回シャトル走行後もテープ表面の損傷は全く見られず、150回シャトル走行を行っても出力の348低下は見られなかった。またスチル耐久性も極めて良い値を示している。これに対して、比較例のテープでは、摩擦係数がシャトル走行回数が多くなるにつれて大となり、走行も不安定でテープの摩耗が見られ、耐久性も悪いものであ

上述のようにして作製した実施例19～実施例36、比較例D～比較例Eの各サンプルディスクについて、コンタクト・スタート・ストップ(CSS)試験により、CSS2万回終了後の摩擦係数について調べた。その結果を以下の第6表a、第6表b及び第7表に示す。

第6表aには長鎖アルキルエステルを有するパーフルオロポリエーテルを用いた実施例19～実施例27の結果を示す。

第6表a

	CSS2万回後の摩擦係数
実施例19	0.32
実施例20	0.31
実施例21	0.34
実施例22	0.29
実施例23	0.33
実施例24	0.31
実施例25	0.30
実施例26	0.35
実施例27	0.34

た。

次に、ハードディスクで評価した。

実施例19～実施例36

実施例19～実施例36として、前記ハードディスクの作製方法中、カルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルを第1表及び第2表に示す化合物1～化合物18とし、サンプルディスクを作製した。ここで、実施例19～実施例27は潤滑剤として長鎖アルキルエステルを有するパーフルオロポリエーテルを用いたものであり、実施例27～実施例36は芳香環エステルを有するパーフルオロポリエーテルを用いたものである。

比較例D及び比較例E

比較例D及び比較例Eとして、前記ハードディスクの作製方法中、カルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルを第3表に示す化合物A又は化合物Bとしてサンプルディスクを作製した。

第6表bには芳香環エステルを有するパーフルオロポリエーテルを用いた実施例28～実施例36の結果を示す。

第6表b

	CSS2万回後の摩擦係数
実施例28	0.35
実施例29	0.37
実施例30	0.36
実施例31	0.24
実施例32	0.40
実施例33	0.25
実施例34	0.31
実施例35	0.28
実施例36	0.35

第7表には比較例D及び比較例Eの結果を示す。

第7表

	CSS2万回後の摩擦係数
比較例D	0.55
比較例E	0.59

第6表～第7表から明らかなように、CSS試験においても本発明の各実施例は摩擦係数が小さく、また、比較例のディスクでは摩擦係数が大きく耐久性に劣ることがわかる。

次に塗布型の磁気テープで評価した。

実施例 37～実施例 54

実施例 37～実施例 54 として、前記塗布型の磁気テープの作製方法中、カルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルを第 1 表及び第 2 表に示す化合物 1～化合物 18 とし、サンプルテープを作製した。ここで実施例 37～実施例 45 は潤滑剤に前記長鎖アルキルエステルを有するパーフルオロポリエーテルを用いたものであり、実施例 46～実施例 54 は潤滑剤に芳香環エステルを有するパーフルオロポリエーテルを用いたものである。

比較例 F 及び比較例 G

比較例 F 及び比較例 G として、前記塗布型の磁気テープの作製方法中、カルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルを第 3 表に示す化合物 A 又は化合物 B としてサンプルテープを作製した。

第 8 表 a には長鎖アルキルエステルを有するパーフルオロポリエーテルを用いた実施例 37～実施例 45 の結果（摩擦係数）を示す。

第 8 表 a

	条件	摩擦係数	
		エージング前	エージング後
実施例 37	25℃, 60%RH	0.24	0.25
	40℃, 80%RH	0.27	0.29
実施例 38	25℃, 60%RH	0.23	0.26
	40℃, 80%RH	0.24	0.49
実施例 39	25℃, 60%RH	0.25	0.31
	40℃, 80%RH	0.27	0.32
実施例 40	25℃, 60%RH	0.30	0.31
	40℃, 80%RH	0.27	0.29
実施例 41	25℃, 60%RH	0.25	0.27
	40℃, 80%RH	0.26	0.30
実施例 42	25℃, 60%RH	0.24	0.26
	40℃, 80%RH	0.25	0.27
実施例 43	25℃, 60%RH	0.27	0.28
	40℃, 80%RH	0.26	0.28
実施例 44	25℃, 60%RH	0.25	0.27
	40℃, 80%RH	0.27	0.29
実施例 45	25℃, 60%RH	0.24	0.26
	40℃, 80%RH	0.26	0.28

(以下余白)

特開平 2-49218 (10)

比較例 H

比較例 H として、全く潤滑剤を塗布しないサンプルテープも作製した。

上述のようにして作製された実施例 37～実施例 54、比較例 F～比較例 H の各サンプルテープについて、温度 40℃、相対湿度(RH) 80%、温度 25℃、相対湿度(RH) 60% の各条件のエージング前後における摩擦係数及びスティックスリップについて測定を行った。

実施例 37～実施例 54、比較例 F～比較例 H の摩擦係数の結果を第 8 表 a、第 8 表 b、第 9 表に示し、スティックスリップの結果を第 10 表 a、第 10 表 b 及び第 11 表に示す。なおスティックスリップの表中、スティックスリップの結果が良好の場合は○で、不良の場合は×で示す。

(以下余白)

第 8 表 b には芳香環エステルを有するパーフルオロポリエーテルを用いた実施例 46～実施例 54 の結果（摩擦係数）を示す。

第 8 表 b

	条件	摩擦係数	
		エージング前	エージング後
実施例 46	25℃, 60%RH	0.28	0.29
	40℃, 80%RH	0.32	0.34
実施例 47	25℃, 60%RH	0.28	0.29
	40℃, 80%RH	0.31	0.32
実施例 48	25℃, 60%RH	0.26	0.27
	40℃, 80%RH	0.30	0.31
実施例 49	25℃, 60%RH	0.27	0.28
	40℃, 80%RH	0.29	0.31
実施例 50	25℃, 60%RH	0.31	0.31
	40℃, 80%RH	0.33	0.35
実施例 51	25℃, 60%RH	0.30	0.31
	40℃, 80%RH	0.31	0.32
実施例 52	25℃, 60%RH	0.30	0.32
	40℃, 80%RH	0.31	0.33
実施例 53	25℃, 60%RH	0.29	0.31
	40℃, 80%RH	0.31	0.33
実施例 54	25℃, 60%RH	0.27	0.28
	40℃, 80%RH	0.28	0.30

(以下余白)

第9表には比較例F～比較例Hの結果（摩擦係数）を示す。

第9表

	条件	摩擦係数	
		エージング前	エージング後
比較例F	25℃, 60%RH	0.29	0.36
	40℃, 80%RH	0.35	0.39
比較例G	25℃, 60%RH	0.32	0.39
	40℃, 80%RH	0.37	0.42
比較例H	25℃, 60%RH	0.35	0.40
	40℃, 80%RH	0.45	0.48

（以下余白）

第10表bには芳香環エステルを有するパーフルオロポリエーテルを用いた実施例45～実施例54の結果（スティックスリップ）を示す。

第10表b

	条件	スティックスリップ	
		エージング前	エージング後
実施例46	25℃, 60%RH	○	○
	40℃, 80%RH	○	○
実施例47	25℃, 60%RH	○	○
	40℃, 80%RH	○	○
実施例48	25℃, 60%RH	○	○
	40℃, 80%RH	○	○
実施例49	25℃, 60%RH	○	○
	40℃, 80%RH	○	○
実施例50	25℃, 60%RH	○	○
	40℃, 80%RH	○	○
実施例51	25℃, 60%RH	○	○
	40℃, 80%RH	○	○
実施例52	25℃, 60%RH	○	○
	40℃, 80%RH	○	○
実施例53	25℃, 60%RH	○	○
	40℃, 80%RH	○	○
実施例54	25℃, 60%RH	○	○
	40℃, 80%RH	○	○

（以下余白）

特開平2-49218 (11)

第10a表には長鎖アルキルエステルを有するパーフルオロポリエーテルを用いた実施例37～実施例45の結果（スティックスリップ）を示す。

第10表a

	条件	スティックスリップ	
		エージング前	エージング後
実施例37	25℃, 60%RH	○	○
	40℃, 80%RH	○	○
実施例38	25℃, 60%RH	○	○
	40℃, 80%RH	○	○
実施例39	25℃, 60%RH	○	○
	40℃, 80%RH	○	○
実施例40	25℃, 60%RH	○	○
	40℃, 80%RH	○	○
実施例41	25℃, 60%RH	○	○
	40℃, 80%RH	○	○
実施例42	25℃, 60%RH	○	○
	40℃, 80%RH	○	○
実施例43	25℃, 60%RH	○	○
	40℃, 80%RH	○	○
実施例44	25℃, 60%RH	○	○
	40℃, 80%RH	○	○
実施例45	25℃, 60%RH	○	○
	40℃, 80%RH	○	○

（以下余白）

第11表には比較例F～比較例Hの結果（スティックスリップ）を示す。

第11表

	条件	スティックスリップ	
		エージング前	エージング後
比較例F	25℃, 60%RH	○	○
	40℃, 80%RH	×	×
比較例G	25℃, 60%RH	○	×
	40℃, 80%RH	×	×
比較例H	25℃, 60%RH	×	×
	40℃, 80%RH	×	×

第8表～第11表から明らかなように、塗布型における各実施例は、エージングの後においても摩擦係数の低下は少なく、また、エージングの後のスティックスリップにおいても結果は良好であった。これに対して、比較例のテープでは、摩擦係数、スティックスリップ共に結果が悪く、エージング後のみならずエージング前においても結果の悪いものが見受けられた。

〔発明の効果〕

以上の説明からも明らかなように、カルボン酸

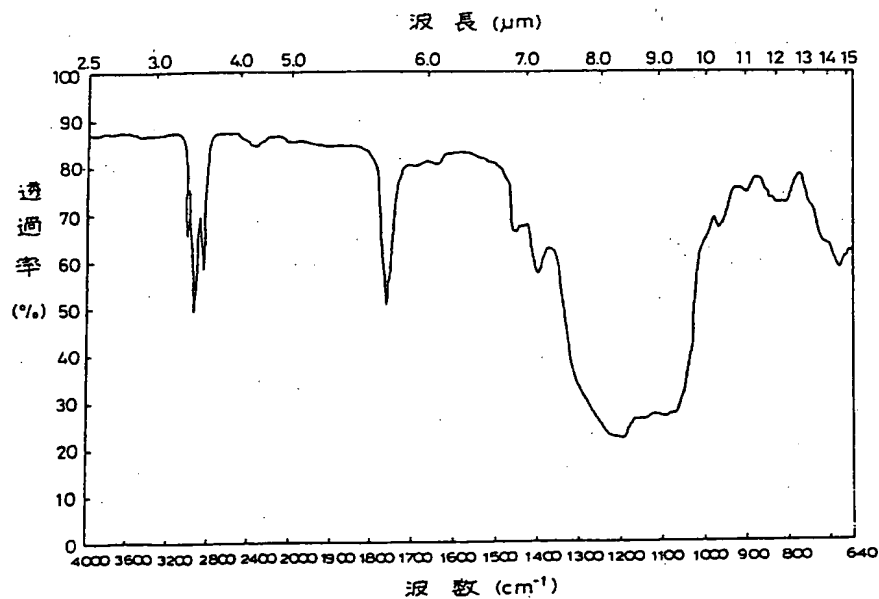
のパーフルオロポリエーテルエステルは、非常に優れた潤滑性を有する化合物であり、金属薄膜型の磁気記録媒体の潤滑剤として有用であるといえる。同時に、この化合物は、汎用の溶剤とも相溶するため、塗布型の磁気記録媒体の潤滑剤としても適用可能である。

また、カルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルは、カルボン酸の酸性度を下げているため、経時変化が少なく瞬時クロックが起こりにくい。

本発明では、高温多湿あるいは低温下等の厳しい条件下においても摩擦係数が小さく、走行安定性や耐摩耗性、温度特性に優れた磁気記録媒体を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は化合物1の赤外線吸収スペクトルを示す特性図である。



第1図